

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 11 月 18 日 (18.11.2004)

PCT

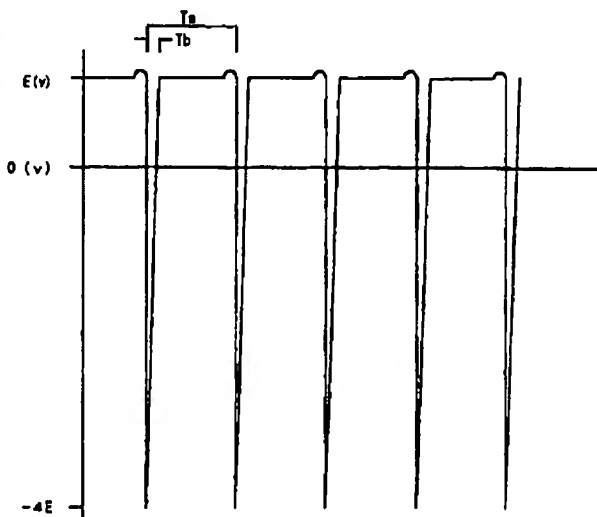
(10) 国際公開番号  
WO 2004/100303 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 10/42 (71) 出願人 および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006251 (72) 発明者: 奥野 茂夫 (OKUNO, Shigeo) [JP/JP]; 〒4660016 愛知県名古屋市中区北山本町 1 番地 9 の 7 Aichi (JP).  
(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 11 日 (11.05.2004)  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 社本 一夫, 外 (SHAMOTO, ICHIO et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 206 区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2003-171400 2003 年 5 月 12 日 (12.05.2003) JP (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): バイオ総研株式会社 (BIO-SOKEN KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1300003 東京都墨田区横川 4-8-2 3 Tokyo (JP).

/ 続葉有 /

(54) Title: DEVICE FOR REMOVING LEAD SULFIDE DEPOSITED ON ELECTRODE SURFACES OF LEAD STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: 鉛電池の電極表面に付着する硫化鉛の除去装置



(57) Abstract: A device for removing lead sulfide which continuously applies a voltage waveform width, having needle-like projections (up to 1  $\mu$  sec) in a minus direction from a plus voltage value E (V) used as a reference of a lead storage battery shown in Fig. 1, to a non-conductive crystal - hereinafter called lead sulfide - a lead sulfide (PbSO<sub>4</sub>) coating grown significantly on electrode surfaces of a lead storage battery between the plus electrode and the minus electrode of the battery to sequentially crush a lead sulfide (PbSO<sub>4</sub>) coating deposited between the plus and minus electrodes starting with crystal between shortest projection-form crystal portions without damaging the electrodes, which brings the crushed material back into dilute sulfuric acid solution, and which then charges the battery to separate the material into Pb<sup>+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> in the dilute sulfuric acid solution to be returned to each electrode, thereby recovering the lead storage battery's performance. The device comprises a reversely connected protection circuit voltage detection circuit, a reference voltage generation

circuit, a voltage comparison circuit, an operation/no-operation switching circuit, an oscillation circuit, an amplification circuit, a quick peak voltage generating circuit with voltage waveform width (Tb), having needle-like projection, of up to 1  $\mu$  sec, a waveform shaping circuit, and an operation display unit operated only by depressing an operation confirming switch.

(57) 要約: 鉛電池の電極表面に大きく成長した非伝導性結晶-以下硫化鉛という-硫化鉛 (PbSO<sub>4</sub>) 皮膜に、図1で示す鉛電池のプラス電圧値 E (V) を基準にして、そのプラス電圧値 E (V) よりマイナス方向に針状突起 (1  $\mu$  秒以下) を有する電圧波形幅を連続に鉛電池のプラス電極とマイナス電極間に印加することによって、プラス電極とマイナス電極間に付着した硫化鉛 (PbSO<sub>4</sub>) 皮膜の最短突起状結晶部間にある結晶から電極を痛めることなく、順次粉碎し、希硫酸溶液の中に戻し、その後、充電することにより希硫酸溶液の中で Pb<sup>+</sup> と SO<sub>4</sub><sup>-</sup> に分かれ各電極へ還元して鉛電池の性能を回復させる硫化鉛の除去装置。逆接続保護回路電圧検出回路、基準電圧発生回路、電圧比較回路、動作・否動作切替回路、発振回路、増幅回路、針状突起を有する電圧波形幅 (Tb) が 1  $\mu$  秒以下の早い尖頭電圧発生回路、波形整形回路及び動作確認スイッチを押すことによるのみ作動する動作表示器で構成されている。

WO 2004/100303 A1



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 鉛電池の電極表面に付着する硫化鉛の除去装置

## 技術分野

[0001] この発明は鉛電池の電極に付着する硫化鉛を除去する装置に係るものである。

## 背景技術

[0002] 従来、鉛電池の電極には放電時および自己放電時の条件や、放置されるとき周囲温度の上下、振動等により硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )皮膜が成長し、極板の表面を覆い、内部抵抗が増大し、電池として使用できなくなることがわかっていた。

[0003] この硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )皮膜の成長を阻止するには放電条件、温度、振動など細心の注意が必要となる。しかしながら、絶えずこのような注意をはかるには実際に鉛電池を使用する上には不可能に近い。従って硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )を除去するための新しい方法が必要となった。

## 図面の簡単な説明

[0004] [図1]図2の回路構成図中の点Aについての波形を示す。

[0005] [図2]本発明の鉛電池の電極に付着する硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )の除去装置の回路構成を示す。

## 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0006] 鉛電池の電極表面に大きく成長した硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )皮膜と、その電極表面の間に電気ショックを与え、その結果として、電極に付着する硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )皮膜を電極から剥離し、その電極下部に落とすことで一時的に鉛電池の性能の回復をはかった装置は過去に作られたことがあった。しかしながら、それはあくまでも鉛電池の一時的回復に他ならなかった。その理由として硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )皮膜を電極から剥離して、その電極下部に落とすだけでは電解液の比重はすぐにもどらず、ただちに比重を戻す為には希硫酸を補充しなければならなかった。補充をした後、電極下部に落下していた硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )皮膜が次第に溶液中に還元され、そのために比重が異常に上昇し、電極表面を痛め、ついには電極全体を破壊し、鉛電池自体の寿命を短くした。

### 課題を解決するための手段

- [0007] 我々は鉛電池の電極表面に大きく成長した硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )皮膜を電極下部に落とすのではなく、プラス電圧値 $E$ (v)よりマイナス方向に針状突起を有する電圧波形幅( $T_b$ )が $1\mu$ 秒以下の電流を1KHz以上100KHzの周波数で連続に印加することによって、表皮効果とその効果に伴い決定される表皮深さで、電極を傷めることなく硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )皮膜の突起状結晶部の表面に近い部位から順次、連続破壊し、極微小な硫化鉛粒子として希硫酸の中に戻し、次に充電をすることによって、希硫酸溶液の中で $\text{Pb}^{+}$ と $\text{SO}_4^{-}$ に分かれ各電極へ還元して鉛電池の性能を回復させる方法を考えた。この方法では鉛電池の電極へ直接電流を印加しないために電極へのダメージは無く、なおかつ、鉛電池の比重は印加時間に比例して回復し、その性能の回復もはかられた。

### 発明の効果

- [0008] 鉛電池の電極に付着した硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )の除去装置により、プラス電圧値 $E$ (v)よりマイナス方向に針状突起を有する電圧波形幅( $T_b$ )が $1\mu$ 秒以下の早い立下りをもつ電流を1KHz以上100KHzの周波数で鉛電池のプラス電極とマイナス電極間に印加する時、結晶表面の突起部におこる電荷の集中と、加えて表皮効果とその効果によって決定される表皮深さにより大きく成長した硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )の結晶表面は破壊され、順次、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )と鉛(Pb)と二酸化鉛( $\text{PbO}_2$ )と水( $\text{H}_2\text{O}$ )に戻されて行き、鉛電池の性能は製造初期の状態に回復した。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0009] 電極上に大きく成長した硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )を硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )と鉛(Pb)と二酸化鉛( $\text{PbO}_2$ )と水( $\text{H}_2\text{O}$ )に戻すために我々は電極に対してプラス電圧値 $E$ (v)よりマイナス方向に針状突起を有する電圧波形幅( $T_b$ )が $1\mu$ 秒以下の電流を1KHz以上100KHzの周波数で印加することを考えた。マイナス方向に針状突起を有する電圧波形幅( $T_b$ )が $1\mu$ 秒以下の早い電流は表皮効果とその効果に伴う表皮深さで決定される染み込み深さ(試算によると0.01mm以下)により硫化鉛結晶の非常に薄い表面部のみを集中して破壊し、なお且つ、プラス電極とマイナス電極間に付着した硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )皮膜の結晶部間にある最短距離に置かれた結晶から順次、破壊する。このため

電極を傷めることなく、硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )の結晶は希硫酸の中へ極微小の硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )として浮遊し、次に充電をすることにより希硫酸溶液の中で $\text{Pb}^{+}$ と $\text{SO}_4^{-}$ に分かれ各電極へ還元して鉛電池の性能を回復して最初の比重にもどる。1KHz以上100KHzの周波数はその周波数の変化が鉛電池の性能の回復時間を左右する。

### 実施例

- [0010] 逆電圧発生器によって作られたマイナス方向に針状突起を有する電圧波形幅(Tb)が $1\mu$ 秒以下の電流を、鉛電池の電極に1KHz以上100KHzの周波数で印加する時、表皮効果とその効果に伴うパルス幅で決定される表皮深さにより成長した硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )の結晶表面の大きな突起部分より順次破壊され、充電を行うことにより、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )と鉛(Pb)と二酸化鉛( $\text{PbO}_2$ )と水( $\text{H}_2\text{O}$ )に戻されて行き、プラス電圧値E(v)よりマイナス方向に針状突起を有する電圧波形幅(Tb)が $1\mu$ 秒以下の電流の印加→充電→プラス電圧値E(v)よりマイナス方向に針状突起を有する電圧波形幅(Tb)が $1\mu$ 秒以下の電流の印加→充電を繰り返すことによって鉛電池の電極表面に付着した硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )の結晶は破壊され、スポンジ状態になり、鉛電池の性能は回復される。

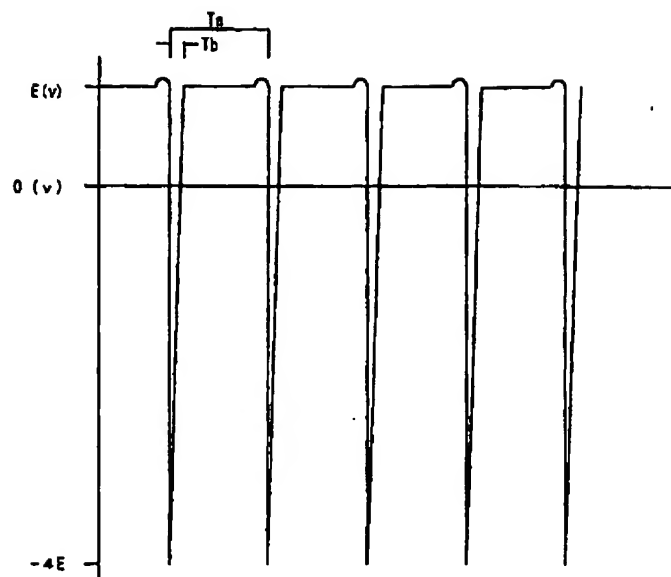
### 追記

- [0011] 針状突起の幅は $1\mu$ 秒としているがそれよりも短い場合はいくつにでも設定してよい。しかし工学的に早い数 $\mu$ 秒の針状突起の電圧波形幅(Tb)を廉価で作るには困難であるため、実用上問題の無い $1\mu$ 秒にしている。
- [0012] 逆電圧の大きさは電源電圧E(v)の約4倍としているがこれはもっと大きくても良い。それは鉛電池の電極の大きさに応じて逆電圧の電圧値を決定するものとする。
- [0013] 印加の繰り返し周波数は1KHz以上100KHzとしているがこれは鉛電池の電極の大きさ、硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )の状態及び回復時間の長短に応じて最良の周波数を選ぶものとする。

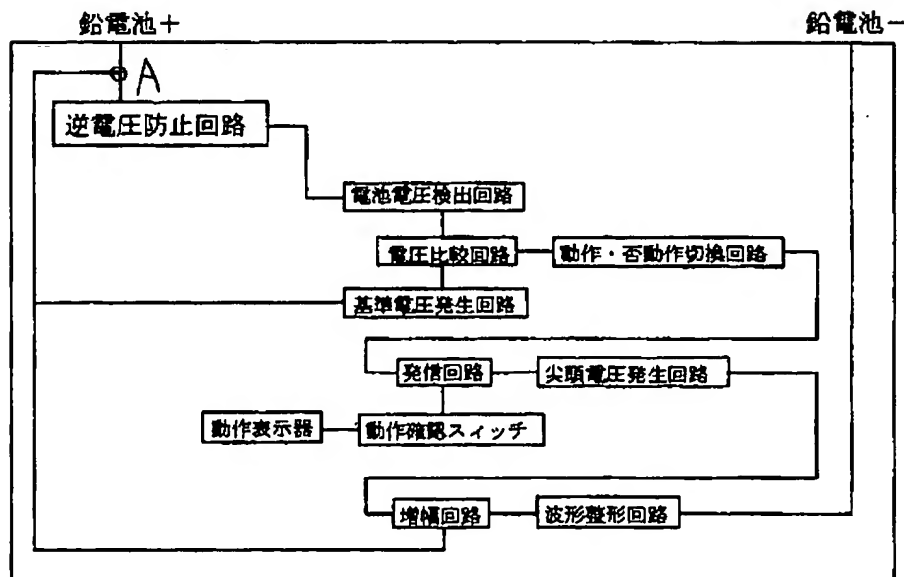
## 請求の範囲

- [1] 鉛電池の電極表面に大きく成長した非伝導性結晶—以下硫化鉛という—硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )皮膜に、鉛電池のプラス電圧値 $E(v)$ を基準にして、そのプラス電圧値 $E(v)$ よりマイナス方向に針状突起を有する電圧を鉛電池のプラス電極とマイナス電極間に印加することによって、プラス電極とマイナス電極間に付着した硫化鉛( $\text{PbSO}_4$ )皮膜の最短突起状結晶部間にある結晶から順次粉碎し、希硫酸溶液の中に戻し、その後、充電することにより希硫酸溶液の中で $\text{Pb}^{+}$ と $\text{SO}_4^{-}$ に分かれ各電極へ還元して鉛電池の性能を回復させる硫化鉛の除去装置。
- [2] 鉛電池のプラス電極とマイナス電極間に印加するプラス電圧値 $E(v)$ よりマイナス方向に針状突起を有する電圧波形幅( $T_b$ )が $1\mu$ 秒以下の電流は表皮効果による染み込み深さが非常に薄いため、硫化鉛の粉碎深さがその結晶表面上のみに収まり、電極表面を痛めることなく鉛電池の性能の回復をはかる硫化鉛の請求項1の除去装置。
- [3] 鉛電池の電極の状態に応じてプラス電圧値 $E(v)$ よりマイナス方向に針状突起を有する電圧を1KHz以上100KHzの周波数で調整し、任意の最適周波数を鉛電池のプラス電極とマイナス電極間に印加することにより鉛電池の性能を回復させる硫化鉛の請求項1の除去装置。
- [4] 電源として該当鉛電池を使用し、常時微少電力を消費することにより電極への硫化鉛の付着を防止する硫化鉛の請求項1の除去装置。
- [5] 逆接続保護回路、電圧検出回路、基準電圧発生回路、電圧比較回路、動作・否動作切替回路、発振回路、増幅回路、針状突起を有する電圧波形幅( $T_b$ )が $1\mu$ 秒以下の早い尖頭電圧発生回路、波形整形回路及び動作確認スイッチを押すことによってのみ作動する動作表示器で構成されている硫化鉛の請求項1の除去装置。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M10/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M10/42-10/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-163001 A (Shigeo OKUNO, Kabushiki Kaisha Eruma, Toshihiko KONDO), 06 June, 2003 (06.06.03), Full text (Family: none)	1-5
Y	JP 2000-323188 A (JEC Service Yugen Kaisha, Toyo System Kabushiki Kaisha), 24 November, 2000 (24.11.00), Full text (Family: none)	1-5
Y	JP 10-509838 A (Manitoba Ltd.), 22 September, 1998 (22.09.98), Full text & WO 96/17426 A1                      & US 5648714 A & EP 795223 A1	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
24 August, 2004 (24.08.04)Date of mailing of the international search report  
07 September, 2004 (07.09.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006251

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5652497 A (Boivie), 29 July, 1997 (29.07.97), Column 9, lines 25 to 47; Fig. 15 & WO 98/26490 A1 & AU 1560979 A	1-5
Y	JP 55-111079 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 August, 1980 (27.08.80), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2000-040537 A (Tec Co., Ltd.), 08 February, 2000 (08.02.00), & WO 01/56106 A1 & EP 1184928 A1	1-5
A	US 5063341 A (Gali), 05 November, 1991 (05.11.91), & WO 92/7404 A1 & EP 519052 A1	1-5

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M10/42

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M10/42-10/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2003-163001 A (奥野 茂夫、株式会社エルマ、 近藤 俊彦), 2003. 06. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2000-323188 A (ジェーイーシーサービス有限会 社、東洋システム株式会社), 2000. 11. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 10-509838 A (マニトバリミテッド), 1998 . 09. 22, 全文 & WO 96/17426 A1 & US 5648714 A & EP 795223 A1	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 08. 2004

国際調査報告の発送日

07. 9. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4 X

9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5652497 A (Boivie) , 1997. 07. 29 , 第9欄第25-47行, 図15 & WO 98/26490 A 1 & AU 1560979 A	1-5
Y	JP 55-111079 A (松下電器産業株式会社) , 198 0. 08. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2000-040537 A (株式会社テック) , 2000. 02. 08 & WO 01/56106 A1 & EP 118 4928 A1	1-5
A	US 5063341 A (Gali) , 1991. 11. 05 & WO 92/7404 A1 & EP 519052 A1	1-5